ÜBER COFFEÏNMETHYLHYDROXYD,

EIN BEITRAG ZUR KENNTNISS

DES COFFEÏNS.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU.

VON

EMIL SCHILLING

AUS BERNBURG (ANHALT).

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1884.

ÜBER COFFEÏNMETHYLHYDROXYD,

EIN BEITRAG ZUR KENNTNISS

DES COFFEÏNS.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU.

VON

EMIL SCHILLING

AUS BERNBURG (ANHALT).

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0165

Das Coffeïn ist in letzterer Zeit wiederholt der Gegenstand eingehender experimenteller Untersuchungen gewesen.

Besonders sind es die Arbeiten von E. Fischer,[1]) von R. Maly und Hinteregger[2]) und von E. Schmidt,[3]) welche versuchten, einen Einblick in die Constitution dieses bereits vielfach untersuchten Pflanzenstoffs zu liefern. Aus den erwähnten Untersuchungen geht mehr oder minder deutlich hervor, dass das Coffeïn an sich nicht gerade durch eine besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet ist; in den überwiegend meisten Fällen bedurfte es der Anwendung energisch wirkender Agentien, um die gewünschte Einwirkung, bezüglich die beabsichtigte Spaltung zu erzielen.

Weit reactionsfähiger als das Coffeïn selbst erweisen sich dagegen, wie bereits die schönen Untersuchungen von E. Fischer gezeigt haben, die unmittelbaren Derivate dieser Pflanzenbase. Zu letzteren Verbindungen zählt auch das Coffeïnmethylhydroxyd, wie aus dem Verhalten desselben gegen rauchende Salzsäure zur Genüge hervorgeht.

Während das Coffeïn, wie die Untersuchungen von E. Schmidt zeigen, durch rauchende Salzsäure erst bei Temperaturen, die über 200° C. liegen, angegriffen und alsdann in relativ einfache Körper: Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure gespalten wird,

1) Annalen d. Chemie 215. 253.
2) Monatshefte f. Chemie 1881 und 1882.
3) Annalen d. Chemie 217. 270.

erleidet das Coffeïnmethylhydroxyd durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung in Dimethyldialursäure, Methylamin und Ameisensäure im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}N_4O_3 + 3H_2O = C_6H_8N_2O_4 + 2NCH_5 + CH_2O_2.$$

Dieser bemerkenswerthe Unterschied, welcher in dem Verhalten von Coffeïn und Coffeïnmethylhydroxyd gegen rauchende Salzsäure obwaltet, musste naturgemäss dazu auffordern, auch das Verhalten der letzteren Verbindung gegen andere Agentien eingehender zu studiren.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt habe ich diese Untersuchungen unternommen; die hierbei erzielten Resultate erlaube ich mir im Nachstehenden mitzutheilen.

Als Ausgangsmaterial zu den nachstehend verzeichneten Untersuchungen diente käufliches Coffeïn. Obschon das Aeussere desselben die Reinheit zur Genüge kennzeichnete, so bestimmte ich doch den Schmelzpunkt (230° C.) und führte eine Elementaranalyse aus:

0,2305 Gramm der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,4170 gr CO_2	=	49,33 % C.
0,1120 gr H_2O	=	5,39 % H.

Gefunden:	Berechnet für: $C_8H_{10}N_4O_2$
C. 49,33 %	49,48 %
H. 5,39 %.	5,15 %.

Coffeïnmethyljodid.

$$C_8H_{10}N_4O_2CH_3J + H_2O.$$

Zur weiteren Verarbeitung des Coffeïn's auf Coffeïnmethylhydroxyd diente als intermediäres Product das Coffeïnmethyljodid. Diese zuerst von F. W. Tilden[1]) dargestellte Verbindung wurde bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihres Wassergehalts auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt[2]) von C. Neide[3]) näher untersucht.

1) Journ. f. pract. Chemie 94. 374.
2) Annalen der Chemie 217. 286.
3) Dissertationsarbeit Freiburg 1883.

Bei der Darstellung des Coffeïnmethyljodid's verfolgte ich mit einigen kleinen Abweichungen den von C. Neide[1]) eingeschlagenen Weg.

Bei 100° C. getrocknetes Coffeïn wurde zu diesem Zweck mit einem Ueberschuss von Jodmethyl in starkwandigen Glasröhren eingeschmolzen, und das Gemisch einer Temperatur von 130° C. sechs Stunden lang im Luftbade ausgesetzt. Nach dem Erkalten des Rohrinhalts ist es sofort an der strahlig-krystallinischen Beschaffenheit desselben zu erkennen, ob die gewünschte Reaction eingetreten ist oder nicht.

Das im Ueberschuss angewendete Jodmethyl lässt sich leicht durch Destillation im Wasserbade wiedergewinnen und zu ferneren Versuchen alsdann weiter verwenden.

Der im Rohr verbleibende krystallinische Rückstand besteht aus Coffeïnmethyljodid, verunreinigt mit geringen Mengen von Coffeïnmethylperjodiden und von Coffeïn. Bei den Versuchen, das Coffeïnmethyljodid von seinen Verunreinigungen zu trennen, gelangte ich am besten zum Ziele, wenn ich als Umkrystallisationsmittel einen Alkohol von 91—92° in Anwendung brachte. Coffeïnmethyljodid löst sich in heissem Alkohol von dieser Concentration leicht, und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus, während die Perjodide sowohl, wie das Coffeïn in Lösung bleiben, vorausgesetzt, dass letzteres nicht in zu grosser Menge vorhanden ist.

Man operirt dabei am besten in der Weise, dass man nur soviel Alkohol zur Lösung anwendet, um bei der Temperatur des Wasserbades eine gesättigte Lösung zu erhalten. Das nach dem Erkalten sich ausscheidende Coffeïnmethyljodid ist alsdann fast vollständig rein, es genügt daher, dasselbe auf einem Filter mit wenig Alkohol nachzuspülen, um es hierauf lufttrocken zu machen.

Die Reinheit des auf diese Weise erhaltenen Productes documentirt sich durch die nachstehenden analytischen Werthe:

---

1) Dissertationsarb. Freiburg 1883.

1) 0,4625 Gramm lufttrockner Substanz ergaben beim Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht einen Verlust von

$$0{,}0245\ \text{gr}\ H_2O = 5{,}29\,\%\ H_2O.$$

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2CH_3J + H_2O = 5{,}08\,\%\ H_2O$.

2) 0,4380 Gramm bei 100° C. getrockneter Substanz in der gewöhnlichen Weise in Wasser gelöst, mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ im Ueberschuss versetzt, ergaben:

$$0{,}3030\ \text{gr}\ AgJ = 37{,}60\,\%\ J.$$

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2CH_3J = 37{,}79\,\%\ J$.

Sehr schöne, wohl ausgebildete Krystalle von Coffeïnmethyljodid erhält man durch freiwilliges Verdunstenlassen einer wässerigen Auflösung dieser Verbindung, sowie unter Anwendung des nachstehenden Verfahrens: Man löst das Coffeïnmethyljodid in Alkohol auf und versetzt die Lösung mit Chloroform; nach längerem Stehen scheiden sich alsdann beim allmäligen Verdunsten der Flüssigkeit schöne grosse Krystalle aus.

Die Eigenschaften des Coffeïnmethyljodid's sind durch die Versuche von E. Schmidt[1]) und C. Neide[2]) bereits hinreichend bekannt geworden, es mögen zur Vervollständigung der vorliegenden Angaben daher an dieser Stelle nur zwei Versuche angeführt werden, welche zeigen, wie lose die Methylgruppe an das Coffeïn angelagert ist.

Verhalten des Coffeïnmethyljodid's bei hohen Temperaturen.

Das Coffeïnmethyljodid verhält sich gegen Wärme ganz anders wie das Coffeïn; während letzteres schon bei einer Temperatur von wenigen Graden über 100° C. merklich zu verdampfen beginnt und sich dann unzersetzt sublimiren lässt, lassen sich derartige Erscheinungen beim Coffeïnmethyljodid nicht beobachten.

Erhitzt man letzteres auf 100° C., so verliert es sein Krystallwasser, steigert man alsdann die Temperatur bis auf 180° C., so erleidet es hierauf keine weitere Verän-

1) Annalen der Chemie 217. 286.

2) Dissertationsarb. Freiburg 1883.

derung; erst bei einer Temperatur über 180° C. tritt eine fernere Gewichtsabnahme ein, und zwar ist dieselbe veranlasst durch das Eintreten einer vollständigen Zersetzung; das Coffeïnmethyljodid spaltet sich glatt in Coffeïn und Jodmethyl.

Um diesen Versuch auszuführen stellte ich mir zuvor ganz reines Material her, und zwar in der Weise, dass ich das schon einmal umkrystallisirte Rohprodukt nochmals aus Alkohol von 92° umkrystallisirte. Folgende Wasserbestimmung spricht zur Genüge für die Reinheit des angewendeten Coffeïnmethyljodid's:

0,8900 gr lufttrockner Substanz ergaben beim Trocknen bei 100° C. einen Verlust von:

0,0455 gr H_2O = 5,11 % (Berechnet 5,08 % H_2O).

Zur Ausführung des Versuches schreitend, erhitzte ich eine abgewogene Menge der bei 100° C. getrockneten Substanz in einem getrockneten, nach dem Erkalten im Exsiccator genau gewogenen Reagensglase, und zwar mit vorgelegtem Kühler, unter genauer Beobachtung der Temperatur, im Schwefelsäurebade.

Erst bei einer Temperatur von nahe 190° C. konnte ich eine beginnende Zersetzung bemerken. Dieselbe war daran zu erkennen, dass sich an den Wandungen des Reagensglases herum eine orangegelbe Zone bildete, die mit Zunahme der Temperatur sich gleichmässig nach dem Mittelpunkt zu fortpflanzte; dieselbe wurde hervorgerufen durch die fortschreitende Abspaltung des Jodmethyl's aus dem Coffeïnmethyljodid. Dass in der That hierbei Jodmethyl abgespalten wurde, liess sich durch den Geruch am vorgelegten Kühler unzweifelhaft erkennen. Bei der überaus grossen Flüchtigkeit desselben war es mir jedoch nicht möglich, dasselbe zur Wägung zu bringen, immerhin konnte ich den Rückstand wägen, und zwar entsprach derselbe der Menge nach dem aus dem angewendeten Coffeïnmethyljodid zu erhaltenden Coffeïn.

0,8360 gr in dieser Weise verarbeiteter Substanz ergaben einen Verlust von:

0,3525 gr Jodmethyl = 42,16 % CH_3J.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2CH_3J$ = 42,26 % CH_3J.

Von der Identität des Rückstandes mit Coffeïn überzeugte ich mich noch in der Weise, dass ich denselben aus wenig heissem Wasser umkrystallisirte. Beim Erkalten schieden sich die für das Coffeïn characteristischen schönen weissen Nadeln aus, welche einen Schmelzpunkt von 230° C. besassen.

Aus diesem Versuche geht deutlich hervor, dass das Coffeïnmethyljodid bei einer Temperatur von über 180° C. eine Zersetzung erleidet, und zwar derartig, dass ohne eine tiefer eintretende Zersetzung eine glatte Spaltung in Coffeïn und Jodmethyl stattfindet:

$$C_8H_{10}N_4O_2CH_3J = C_8H_{10}N_4O_2 + CH_3J.$$

Eine ähnliche Beobachtung machte ich beim Coffeïnmethylchlorid.

Verhalten des Coffeïnmethylchlorid's bei hohen Temperaturen.

Coffeïnmethylchlorid erhält man leicht durch einfache Wechselwirkung von Chlorsilber und Coffeïnmethyljodid.

Zur Darstellung desselben versetzte ich eine verdünnte alkoholische Lösung von Coffeïnmethyljodid mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem, feuchten Chlorsilber; beim gelinden Erwärmen im Wasserbade trat alsbald die gewünschte Reaction ein. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Jodsilbers wurde die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand durch Umkrystallisiren in der Weise gereinigt, dass derselbe in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether geschichtet wurde. Nach längerem Stehen scheidet sich das Coffeïnmethylchlorid in farblosen wohl ausgebildeten Tafeln aus, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_{10}N_4O_2CH_3Cl + H_2O$ entspricht.

Die Bestimmung des Wasser- und Chlor-Gehalts lieferte folgendes Resultat:

1) 0,4281 gr lufttrockner Substanz ergaben beim Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht einen Verlust von

0,0282 gr H_2O = 6,64 % H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2 . CH_3Cl + H_2O$ = 6,85 % H_2O.

2) 0,3840 gr bei 100° C. getrockneter Substanz in der gewöhnlichen Weise in Wasser gelöst, mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ im Ueberschuss versetzt, ergaben:

$$0{,}2188\ AgCl = 14{,}09\%\ Cl.$$

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2CH_3Cl = 14{,}45\%\ Cl.$

Erhitzt man Coffeïnmethylchlorid im Luftbade bei 100° C., so verliert es sein Krystallwasser, hat man alsdann constantes Gewicht erzielt, so kann man die Temperatur beträchtlich erhöhen, ohne dass es eine wesentliche Veränderung erleidet, da erst bei einer Temperatur von 160° C. eine abermalige Gewichtsabnahme stattfindet. Steigert man dann die Temperatur bis auf 200° C., so kann man alles Methylchlorid vollständig austreiben, während reines Coffeïn als Rückstand verbleibt:

$$C_8H_{10}N_4O_2CH_3Cl = C_8H_{10}N_4O_2 + CH_3Cl.$$

Den betreffenden Versuch führte ich in der Weise aus, dass ich Coffeïnmethylchlorid im Platintiegel einer Temperatur von 200° C. im Luftbade so lange aussetzte, bis ich im Rückstande eine Chlorreaction nicht mehr nachweisen konnte. Den Rückstand krystallisirte ich sodann zweimal aus wenig heissem Wasser um, und führte schliesslich davon eine vollständige Analyse aus:

0,8304 gr lufttrockner Substanz ergaben beim Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht einen Verlust von:

$$0{,}0592\ gr\ H_2O = 7{,}13\%\ H_2O.^{1})$$

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = 8{,}49\%\ H_2O.$

0,1974 gr wasserfreier Substanz ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

---

1) Nach Biedermann's Angaben verwittert Coffeïn sehr leicht an der Luft und wird nach dessen mehrseitig angestellten Versuchen der Krystallwassergehalt des Coffeïn's meist zwischen 7,18—7,12% H_2O gefunden.

0,3567 gr CO_2 = 49,28% C.
0,0949 gr H_2O = 5,34% H.

Gefunden:	Berechnet für: $C_8H_{10}N_4O_2$
C. 49,28%	49,48%
H. 5,34%	5,15%

Aus den beiden, im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht deutlich hervor, dass die Bindung der Methylgruppe an das Coffeïn in dem Coffeïnmethyljodid und dem Coffeïnmethylchlorid keine besonders feste ist.

Trotz dieser lockeren Bindung der Gruppen CH_3J und CH_3Cl findet beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd leicht ein Austausch des Jod-, bezüglich des Chlor-Atoms gegen Hydroxyl (OH) statt; es resultirt dann eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH + H_2O$, welche der eigentliche Gegenstand dieser Arbeit sein soll.

Coffeïnmethylhydroxyd.

$C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH + H_2O$.

Diese Base wurde zuerst von C. Neide[1]) dargestellt, seine Angaben über dieselbe sind jedoch in vieler Beziehung so lückenhaft, dass ich nicht umhin kann, auf die Darstellung und Eigenschaften derselben etwas näher einzugehen.

Wie ich schon erwähnte, lässt sich diese Base leicht erhalten bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Coffeïnmethyljodid.

$$2C_8H_{10}N_4O_2CH_3J + Ag_2O + H_2O = 2C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH + 2AgJ.$$

Behufs Darstellung des Coffeïnmethylhydroxyd's schlug ich folgendes Verfahren ein:

Coffeïnmethyljodid wurde in der ca. 10fachen Menge Alkohol, der mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt war, gelöst, die Lösung im Wasserbade erwärmt, und alsdann in dieselbe portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd eingetragen. Die Reaction trat in der Wärme sofort ein, was an der Farbenveränderung des Silberoxyd's,

1) Dissertationsarb. Freiburg 1883.

in Folge des Uebergang in Jodsilber, leicht zu erkennen war. Das Eintragen von Silberoxyd wurde so lange fortgesetzt, bis ein Ueberschuss davon vorhanden war, wovon man sich leicht dadurch überzeugen konnte, dass in einer abfiltriten Probe der Flüssigkeit eine Jodreaction nicht mehr eintrat.

Nach vollendeter Umsetzung wurde die Flüssigkeit durch Filtriren vom Jodsilber getrennt, der Rückstand gut ausgewaschen und das gesammte Filtrat sodann im Wasserbade eingedampft. Es resultirte hierbei eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, die bei genügender Concentration beim Erkalten zu einer marzipanartig-krystallinischen Masse erstarrte. Das auf diese Weise erhaltene Product ist jedoch noch nicht rein, sondern enthält geringe Mengen von Silberoxyd, welche mit in Lösung gegangen sind. Es musste daher zunächst meine weitere Aufgabe sein, aus diesem verunreinigten Coffeïnmethylhydroxyd durch Umkrystallisation ein vollständig reines Präparat zu erzielen; letzteres gelang am besten, wenn ich folgendes Verfahren einschlug:

Das rohe Coffeïnmethylhydroxyd wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst, die Lösung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Silberoxyd getrennt, und das klare Liquidum hierauf mit Aether im Ueberschuss geschichtet.

Da das Coffeïnmethylhydroxyd in Aether fast unlöslich ist, so krystallisirt dasselbe bei der allmäligen Diffusion der beiden Flüssigkeiten in schönen, weissen, federförmig gruppirten Nadeln aus. Nach vollendeter Diffusion lässt sich aus der Mutterlauge durch abermaliges Schichten mit Aether eine zweite Krystallisation erhalten, die denselben Anspruch auf Reinheit hat, wie die erste.

Die nachstehenden Resultate der Analysen lassen keinen Zweifel über die Zusammensetzung und über die Reinheit des auf diese Weise erhaltenen Präparates aufkommen.

I. 0,1625 gr der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,2830 gr CO_2 = 47,49 % C.
0,0945 gr H_2O = 6,46 % H.

II. 0,2060 gr Substanz in derselben Weise verbrannt, ergaben:

0,3585 gr CO_2 = 47,42 % C.

0,1180 gr H_2O = 6,47 % H.

III. 0,1790 gr derselben Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp:

0,3080 gr Pt. = 24,37 % N.

	Gefunden:			Berechnet für: $C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH$
	I.	II.	III.	
C.	47,49 %	47,42 %	—	47,78 %
H.	6,46 %	6,47 %	—	6,19 %
N.	—	—	24,37 %	24,77 %.

Das Coffeïnmethylhydroxyd ist sehr leicht löslich in Wasser, ebenso in Alkolol und Chloroform, dagegen fast unlöslich in Aether und Petroleumäther.

Dasselbe ist eine schwache Base von neutraler Reaction, die in reinem Zustande vollkommen luftbeständig ist, sich beim Zusammenbringen mit Säuren jedoch sehr bald zersetzt.

Das Coffeïnmethylhydroxyd enthält ein Molecül Krystallwasser, welches es schon bei Temperaturen unter 90° C. abgiebt. Lässt man die wasserfreie Base längere Zeit an der Luft stehen, so nimmt sie ihr Krystallwasser wieder vollständig auf.

Im wasserfreien Zustande schmilzt dieselbe bei 137 bis 138° C., im wasserhaltigen dagegen schon bei 90 bis 91° C.

Dass das Coffeïnmethylhydroxyd nur ein Molecül Krystallwasser enthält, dafür sprechen folgende Zahlen:

I. 0,1765 gr lufttrockner Substanz, erst vorsichtig bei einer Temperatur zwischen 80—90° C., sodann bei 100° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt, ergaben einen Verlust von:

0,0130 gr H_2O = 7,36 % H_2O.

II. 0,2955 gr Substanz in analoger Weise behandelt:

0,0220 gr H_2O = 7,44 % H_2O.

III. 0,4203 gr Substanz ebenso behandelt:

0,0310 gr H_2O = 7,37 % H_2O

	Gefunden:			Berechnet für: $C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH + H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	7,36%	7,44%	7,37%	7,33%

Erhitzt man Coffeïnmethylhydroxyd noch über 100° C. hinaus, so erleidet dasselbe an sich keine bemerkbare Veränderung, obschon es an seinem Gewicht noch abnimmt, wie nachstehender Versuch zeigt:

0,4203 gr lufttrockner Substanz ergaben beim Erhitzen im Luftbade bei einer Temperatur von 140° C. bis zum constanten Gewicht einen Verlust von 0,0323 gr H_2O.

Dieser Gesammtverlust würde einem Gehalt von 7,68% H_2O entsprechen.

Ich steigerte hierauf die Temperatur bis auf 155° C., das Gewicht blieb jedoch constant. Erst bei längerem Erhitzen auf 170° C. trat eine abermalige Gewichtsabnahme ein, und zwar ergaben die obigen 0,4203 gr angewandter Substanz einen Gesammtverlust von 0,0333 gr H_2O = entsprechend 7,92% H_2O.

Bei letzterer Temperatur nahm die vollständig flüssige Substanz eine schwach gelbliche Färbung an; auch nach dem Erkalten resultirte eine durchscheinende, glasartige Masse, so dass ich befürchten musste, dass bereits eine Zersetzung eingetreten wäre. Um mich hiervon zu überzeugen, löste ich den Rückstand in Chloroform und schichtete die Lösung mit Aether; nach längerem Stehen schieden sich jedoch die für das Coffeïnmethylhydroxyd characteristischen Nadeln aus, welche im wasserfreien Zustande bei 137 bis 138° C. schmolzen. Es konnte somit bei 170° C. nur eine geringe Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyd's eingetreten sein.

Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyd's durch trockne Destillation.

Nachdem ich im Vorhergehenden gezeigt habe, dass sowohl das Coffeïnmethylhydroxyd, wie das Coffeïnmethylchlorid sich glatt spalten lassen in Coffeïn und Methyljodid, resp. Methylchlorid, so war es von einem gewissen Interesse zu erfahren, wie das Coffeïnmethylhydroxyd sich unter ähnlichen Bedingungen verhalten würde.

C. Neide,[1]) welcher einen ähnlichen Versuch anstellte, gelangte dabei zu keinem sicheren Resultat. Er wurde zur Ausführung desselben veranlasst, durch die von A. W. Hofmann für die quaternären Ammoniumbasen als characteristisch bezeichnete Eigenschaft, bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Wasser eine alkylsubstituirte tertiäre Base zu liefern.

Nach seinen Versuchen gelangte C. Neide zu der Schlussfolgerung, dass das Destillationsprodukt des Coffeïnmethylhydroxyd's — „wahrscheinlich" — ein Gemenge von Coffeïn und Methylcoffeïn sei. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, und das Coffeinmethylhydroxyd sich somit abweichend von der Mehrzahl der quaternären Ammoniumbasen verhält, glaube ich im Folgenden beweisen zu können.

Zur Ausführung des angedeuteten Versuches beschickte ich eine trockne Retorte mit circa 5 gr Coffeïnmethylhydroxyd, welches zuvor wasserfrei gemacht war. Die Retorte wurde mit einer doppelt tubulirten Vorlage in Verbindung gebracht, welche ihrerseits durch ein Ableitungsrohr mit einer zweiten Vorlage verbunden war. Die zweite Vorlage wurde mit verdünnter Salzsäure beschickt, um eventuell die entweichenden flüchtigen Basen zu binden. Die Destillation selbst führte ich im Wasserstoffstrom aus.

Nachdem durch vorsichtiges und gleichmässiges Erhitzen der Retorteninhalt zum Schmelzen gebracht war, trat bei allmäliger Steigerung der Temperatur bald eine Zersetzung ein. Es bildeten sich dichte weisse Nebel unter Entwickelung eines penetranten, widerlichen Geruches. Mit der Zunahme der Temperatur destillirten dicke, ölige Tropfen über, die aber schon, bevor sie in die Vorlage gelangten, im Retortenhalse zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrten. Ich setzte die Destillation so lange fort, bis der weitaus grösste Theil des angewendeten Materials überdestillirt war, und als Rückstand nur noch eine in Wasser unlösliche, kohlig-poröse, aus Zersetzungsproducten secundärer Natur bestehende Masse verblieb, die nicht weiter von Interesse sein konnte. Weit wichtiger musste dagegen die

1) Dissertationsarb. Freiburg 1883.

Characterisirung der hierbei entstandenen Destillationsproducte sein.

Zur Kennzeichnung der entwickelten, gasförmigen, basischen Zersetzungsprodukte wurde zunächst der salzsäurehaltige Inhalt der zweiten Vorlage, welcher eventuell dieselben absorbirt haben musste, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, die Mischung im Wasserbade vorsichtig zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit einer Mischung von Aether und Alkohol (im Verhältniss von 1 : 3) aufgenommen. Es blieb hierbei ein Platindoppelsalz zurück, welches gut ausgewaschen und lufttrocken gemacht, bei der Platinbestimmung folgendes Resultat ergab:

0,130 gr Substanz ergaben beim Glühen bis zum konstanten Gewicht einen Rückstand von

0,0571 gr Pt. = 41,98 % Pt.

Dieser Werth entspricht ziemlich genau dem aus der Formel des Methylaminplatinchlorids $= (NH_2 . CH_3 . HCl)_2PtCl_4$ berechneten Prozentgehalt = 41,6 % Pt.

C. Neide kam bei diesen Bestimmungen zu dem Resultat, dass die bei der trocknen Destillation des Coffeïnmethylhydroxyd's entweichenden gasförmigen Spaltungsprodukte aus Di-Methylamin, oder eventuell aus einem Gemenge von Mono-Di-Tri-Methylaminen bestehen, ohne jedoch hierfür irgend welchen Beweis zu erbringen.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen der unter dem Einflusse verschiedener Agentien auftretenden Zersetzungsprodukte des Coffeïnmethylhydroxyd's habe ich stets nur Methylamin gefunden, dagegen nie das Auftreten eines Gemisches von Methylamin und Ammoniak, oder von Mono-Di-Tri-Methylaminen beobachtet. Von grösserem Interesse, als das Studium der gasförmigen, mit hoher Wahrscheinlichkeit nur auf sekundäre Prozesse zurückzuführende Zersetzungsprodukte, musste die Untersuchung der festen Destillationsprodukte sein. Dieselben waren etwas gelblich gefärbt und besassen einen starken Geruch nach Methylamin.

Zur Reinigung, bezüglich Zerlegung des gewonnenen festen Destillats löste ich dasselbe in Chloroform und schichtete die Lösung mit Aether im Ueberschuss. Nach vollender Diffusion der beiden Flüssigkeiten schied sich

eine ansehnliche Menge Krystalle in büschelförmigen Nadeln aus. Da dieselben nach dem Sammeln und Abpressen noch etwas gelblich gefärbt erschienen, krystallisirte ich sie nochmals in derselben Weise um. Hierdurch resultirte ein schön weisses, zur Analyse geeignetes Präparat. Ich erzielte dabei folgendes Resultat:

Bei der Wasserbestimmung ergaben 0,3500 gr lufttrockner Substanz einen Verlust von 0,0246 gr H_2O = 7,03% H_2O. [1])

Der Schmelzpunkt der bei 100° C. getrockneten Substanz lag bei 230° C.

Ferner lieferten:

0,1594 gr bei 100° C. getrockneter Substanz beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,2906 g CO_2 = 49,71% C.
0,0772 g H_2O = 5,37% H.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$:
C. 49,71%	49,48%
H. 5,37%	5,15%.

Der Kohlenstoffgehalt wäre somit auf Coffeïn berechnet etwas zu hoch gefunden.

Obschon das Vorhandensein von Methylcoffeïn in dem analysirten Produkte nicht ausgeschlossen war, so schien mir doch die Vermuthung näher zu liegen, dass die erhaltenen Krystalle nicht ganz rein wären, sondern ihnen noch kleine Mengen von kohlenstoffreicheren Zersetzungsprodukten anhafteten, welche sich durch das Umkrystallisiren nicht hatten trennen lassen.

Um vollständige Sicherheit zu erlangen, ob hierbei reines Coffeïn oder ein Gemisch von Coffeïn und Methylcoffeïn als Destillationsprodukt auftritt, führte ich zur genaueren Charakterisirung den Rest des analysirten Produktes in ein Golddoppelsalz über. Zu diesem Behuf wurde die mit Salzsäure angesäuerte, heisse wässerige Lösung des vermuthlichen Coffeïns mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt und die Mischung langsam erkalten gelassen.

---

1) Nach Biedermann's Angaben wird der Durchschnittsgehalt an Wasser zwischen zwischen 7,12—7,18% H_2O gefunden.

Es schied sich hierbei ein Golddoppelsalz in schönen gelben Nadeln aus, welche in ihrem Aeusseren und in ihrer Zusammensetzung vollständig denen des Coffeïngoldchlorid's entsprachen. Die Analyse dieses Doppelsalzes lieferte folgende Zahlen:

0,5209 gr Substanz bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben einen Verlust von 0,0312 gr H_2O = 5,97% H_2O.

Berechnet für $AuCl_3$ (HCl. $C_8H_{10}N_4O_2$) + $2H_2O$ = 6,31% H_2O.

Da der Wassergehalt der analysirten Verbindung etwas zu niedrig gegen die theoretische Berechnung gefunden wurde, so krystallisirte ich dieselbe nochmals aus wenig heissem Wasser um; die hierbei erzielten schönen, citronengelben Nadeln erwiesen sich als reines Coffeïngoldchlorid, wie folgende Analyse zur Genüge beweist:

0,4540 gr lufttrockner Substanz, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben einen Verlust von 0,0284 gr H_2O = 6,25% H_2O.

Berechnet für $AuCl_3$ (HCl . $C_8H_{10}N_4O_2$) + $2H_2O$ = 6,31% H_2O.

I. 0,2222 gr der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,1424 gr CO_2 = 17,47% C.
0,0460 gr H_2O = 2,30% H.

II. 0,2036 gr bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben beim vorsichtigen Glühen bis zum constanten Gewicht einen Rückstand von 0,0744 gr Au = 36,54% Au.

Gefunden:	Berechnet für $AuCl_3$ (HCl. $C_8H_{10}N_4O_2$).
C. 17,47%	17,98%
H. 2,30%	2,06%
Au. 36,54%	36,85%.

Das Coffeïngoldchlorid besitzt nach den Versuchen von E. Schmidt die Zusammensetzung:

$AuCl_3$ (HCl. $C_8H_{10}N_4O_2$) + $2H_2O$.

Aus diesen Versuchen geht nun mit Sicherheit hervor, dass Coffeïnmethylhydroxyd bei der trocknen Destillation kein Methylcoffeïn liefert, sondern nur unter Bildung von Coffeïn eine Zersetzung erleidet. Obschon es mir auch

nicht gelungen ist, in den Destillationsproducten des Coffeïnmethylhydroxyd's den Nachweis des Methylalcohol's zuführen, so dürfte unter Berücksichtigung des Verhaltens des Coffeïnmethyljodid's und des Coffeïnmethylchlorid's doch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein, dass die Spaltung dieser Ammoniumbase im Wesentlichen nur im Sinne nachstehender Gleichung verlaufen ist:

$$C_5H_{10}N_4O_2CH_3OH = C_5H_{10}N_4O_2 + CH_3OH.$$

Die Bildung von Methylamin, welche bei dieser trocknen Destillation constatirt wurde, ist jedenfalls nur auf secundäre, tiefergreifende Processe zurückzuführen.

Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyd's gegen Wasser bei hohen Temperaturen.

Erhitzt man Coffeïn in wässeriger Lösung längere Zeit zum Kochen, so erleidet es keine Veränderung, ebensowenig ist eine Zersetzung zu constatiren, wenn eine concentrirte wässerige Lösung desselben im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang einer Temperatur von 240—250° C. ausgesetzt wird.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen das Coffeïnmethylhydroxyd, wenn es mit Wasser unter ähnlichen Bedingungen in Reaction versetzt wird. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung erleidet das Coffeïnmethylhydroxyd zwar ebenso wenig eine Veränderung wie das Coffeïn; wird eine derartige Lösung jedoch längere Zeit auf einer Temperatur von 200° C. erhalten, so tritt unter Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin eine tiefer greifende Zersetzung ein. Die bezüglichen Versuche gelangten in folgender Weise zur Ausführung:

5 gr Coffeïnmethylhydroxyd wurden in der 40—50-fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und hierauf im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft. Obgleich das allmälige Erstarren dieses Syrups zu einer festen, krystallinischen Masse schon mit ziemlicher Sicherheit annehmen liess, dass das Coffeïnmethylhydroxyd bei dieser Behandlungsweise unzersetzt geblieben wäre, so bemühte ich mich doch, dies genauer noch dadurch festzustellen, dass ich den Rückstand

in Chloroform löste, die erzielte Lösung mit Aether überschichtete, und die hierdurch erhaltenen Krystalle einer vollständigen Analyse unterwarf; letztere lieferte folgendes Resultat:

0, 7420 gr Substanz ergaben bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet einen Verlust von 0,0595 gr H_2O = 8,01 % H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH + H_2O$ = 7,33% H_2O.

0,2830 gr bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,4914 gr CO_2 = 47,36% C.

0,1585 gr H_2O = 6,22% H.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2CH_3OH$.
C. 47,36%	47,78%
H. 6,22%	6,19%

Bei einstündigem Kochen mit Wasser hatte somit das Coffeïnmethylhydroxyd keine Zersetzung erlitten. Die gleiche Beständigkeit documentirt diese Base, wenn sie in einer im Verhältniss von 1 : 10 bereiteten Lösung sechs Stunden lang auf 130—140° C., ja sogar auf 170—180° C. erhitzt wird. Auch nach dieser Art der Behandlung erstarrte der syrupartige Verdunstungsrückstand der betreffenden Lösungen allmälig zu einer krystallinischen Masse, welche im entwässerten Zustande, ebenso wie das Coffeïnmethylhydroxyd bei 137—138° C. schmolz.

Nachdem ich auf die angedeutete Weise nicht zum erwünschten Ziele gelangt war, erhitzte ich das Coffeïnmethylhydroxyd mit nur wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden lang auf 200° C. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein ziemlich starker Druck bemerkbar, welcher mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine eingetretene Zersetzung hinwies.

Zuerst versuchte ich durch gelindes Erwärmen im Wasserbade und Auffangen der dadurch ausgetriebenen Gase in Barytwasser Kohlensäure nachzuweisen, was auch vollständig gelang. Da ausserdem die entweichenden Gase eine stark alkalische Reaction zeigten und einen Methylaminähnlichen Geruch verbreiteten, so leitete ich einen an-

deren Theil der durch Erwärmen ausgetriebenen Gase in verdünnte Salzsäure. Nach genügender Entwickelung wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alcohol-Aether-Mischung ausgewaschen, und das Ungelöste aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle zeigten den durchaus einheitlichen Habitus des Methylaminplatinchlorids, — Octaëder von Platinsalmiak waren unter denselben nicht zu entdecken.

0,4050 gr von diesen lufttrocken gemachten Krystallen ergaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht einen Rückstand von

$$0{,}1678 \text{ gr Pt} = 41{,}43\% \text{ Pt.}$$

Methylaminplatinchlorid erfordert einen Gehalt von 41,6% Pt.

Die aus dem Reactionsproducte eliminirten, alkalisch reagirenden Gase bestanden somit nur aus Methylamin.

Eine dritte Probe des Reactionsproductes machte ich mit Schwefelsäure sauer und destillirte die Mischung aus einer kleinen Retorte bis auf einen geringen Rückstand ab. In dem Destillat liess sich Ameisensäure mittelst der üblichen Reactionen (Reduction von Silbernitratlösung und Quecksilberchloridlösung) leicht nachweisen.

Da die weitere Untersuchung des noch restirenden Reactionsproductes zeigte, dass dasselbe immer noch geringe Mengen von unverändertem Coffeïnmethylhydroxyd enthielt, so erhitzte ich zur Erzielung einer vollständigen Spaltung eine neue Probe dieser Base in concentrirter wässeriger Lösung sechs Stunden lang auf 250°—260° C. Die so erhaltene Lösung wurde nach gelindem Erwärmen im Wasserbade, um so den grössten Theil des Methylamins auszutreiben, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, darauf zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Alcohol ausgezogen. Der Alcoholische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Alcohols ein Platindoppelsalz, welches aus wenig Waser umkrystallisirt, sich bei der Analyse als Sarkosinplatinchlorid documentirte, wie sich dies aus der Form

der Krystalle, wie der leichten Löslichkeit derselben in Alcohol schon vorher vermuthen liess.

0,1475 gr Substanz ergaben beim Trocknen bei 100° C. einen Verlust von 0,0086 gr H_2O = 5,83% H_2O.

Berechnet für $(C_3H_7NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ = 5, 7% H_2O.

0,1389 gr bei 100° C. getrockneter Substanz hinterliessen beim vorsichtigen Glühen einen Rückstand von 0,0465 gr Pt = 33,47% Pt.

Berechnet für $(C_3H_7NO_2 . HCl)_2PtCl_4$ = 33,16% Pt.

Die Spaltung des Coffeïnmethylhydroxyds in wässeriger Lösung unter Anwendung von hohen Temperaturen in Sarkosin, Methylamin, Kohlensäure und Ameisensäure würde dann im Sinne folgender Gleichung:

$C_9H_{14}N_4O_3 + 5H_2O = C_3H_7NO_2 + 2CO_2 + 3CH_3NH_2 + CH_2O_2$

zu denken sein.

Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyds gegen Brom.

Auch bei der Einwirkung von Brom zeigt das Coffeïnmethylhydroxyd ein wesentlich anderes Verhalten als das Coffeïn. Letzteres liefert bei Einwirkung von Brom je nach den obwaltenden Bedingungen sehr verschiedene Producte. Findet die Einwirkung von trocknem Brom auf Coffeïn unter Anwendung von Wärme statt, so wird wie O. Schultzen [1]) und später E. Fischer [2]) gezeigt haben, ein Bromcoffeïn von der Zusammensetzung $C_8H_9BrN_4O_2$ gebildet.

Als intermediäres Product entsteht hierbei, wie Maly und Hinteregger [3]) zeigten, ein Coffeïndibromid: $C_8H_{10}N_4O_2Br_2$. Wird das Coffeïn nicht mit trocknem Brom, sondern mit Brom und Wasser behandelt, so macht sich eine oxydirende Wirkung dieses Agens bemerkbar, namentlich wenn gleichzeitig höhere Temperatur zur Anwendung gelangt. Die Herren Maly und Hinteregger, welche die letztere Art der Einwirkung von Brom auf Coffeïn eingehender studirten, haben dabei festgestellt, dass, je grösser die in Reaction gebrachte Menge Brom ist, umsomehr die addirende, bezüg-

1) Zeitschrift für Chemie 1867. 614.
2) Annalen 215. S. 264.
3) Monatsschrift f. Chemie 3 S. 85.

lich substituirende Eigenschaft desselben vermindert und anstatt dessen die oxydirende Wirkung vermehrt wird.

Das Coffeïnmethylhydroxyd erzeugt mit trocknem Brom allem Anschein nach ebenfalls zunächst ein Additionsproduct, jedoch ist dasselbe so leicht zersetzbar, dass es schon beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff in Methylamin, Cholestrophan und Allocoffeïn zerfällt.

Die bezüglichen Versuche gelangten in folgender Weise zur Ausführung:

Circa 10 gr Coffeïnmethylhydroxyd wurden in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und dieser Lösung Brom im geringen Ueberschuss zugesetzt. Unter ziemlich starker Wärmeentwickelung trat hierbei sofort eine lebhafte Reaction ein: es schied sich ein orangerother Krystallbrei ab, während die Flüssigkeit Bromwasserstoffdämpfe exhalirte. Die vom Krystallbrei nach einiger Zeit getrennte bromhaltige Lösung hinterliess nach freiwilligem Verdunsten nur noch wenig von obiger Krystallmasse als Rückstand.

Dieser krystallinische Körper, welcher bei der Einwirkung von Brom auf Coffeïnmethylhydroxyd gebildet wird, ist seinem Verhalten nach ebenfalls, entsprechend der Einwirkung trocknen Broms auf Coffeïn, als ein Brom-Additionsproduct des Coffeïnmethylhydroxyds anzusprechen. Die hygroscopischen Eigenschaften, in Verein mit der überaus leichten Zersetzbarkeit, vereitelten jedoch bisher alle Versuche, welche zur Reindarstellung dieser Verbindung zur Ausführung gelangten.

Bei den Versuchen, diesen orangerothen Krystallbrei, dem noch überschüssiges Brom anhaftete, aus Wasser umzukrystallisiren, löste sich derselbe anfänglich mit rother Farbe auf, die jedoch beim gelinden Erwärmen verschwand. Gleichzeitig schied sich ein sandig krystallinisches Pulver ab, dessen Menge sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit noch beträchtlich vermehrte.

Eine nähere Untersuchung dieses Productes ergab das bemerkenswerthe Resultat, dass dasselbe vollständig bromfrei war. Die fragliche Verbindung hatte somit mit dem ursprünglichen Bromadditionsproducte des Coffeïnmethylhydroxyds durchaus nichts gemein, sondern konnte nur

secundär bei der Behandlung mit Wasser aus Letzterem entstanden sein.

E. Fischer[1]) erwähnt in seiner Arbeit über das Coffeïn, dass er bei der Einwirkung von Brom auf Hydroxycoffeïn neben Diaethoxycoffeïn als Nebenproduct ein sandiges Pulver erhalten habe, welches er mit dem Namen Allocoffeïn bezeichnet. Die geringen Mengen, welche genannter Forscher von dieser Verbindnng erhielt, gestatteten ihm jedoch ein näheres Studium derselben nicht. Trotz der spärlichen Angaben, welche über das Allocoffeïn bisher vorliegen, war eine gewisse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieses Körpers mit dem von mir beobachteten Producte nicht zu verkennen.

Bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet, verliert der fragliche Körper nichts an Gewicht, kann infolgedessen kein Krystallwasser enthalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei 194,5° C.; gleichzeitig macht sich Sublimation bemerkbar.

E. Fischer fand den Schmelzpunkt des Allocoffeïns bei 198° C.; nach seinen Analysen hat dasselbe die Zusammensetzung $C_8H_9N_3O_5$.

Die von mir ausgeführten Analysen des fraglichen Körpers lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1563 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:
0,2420 gr CO_2 = 42,22% C.
0,0625 gr H_2O = 4,44% H.

II. 0,1365 gr derselben Substanz in gleicher Weise behandelt, ergaben:
0,2110 gr CO_2 = 42,15% C.
0,0504 gr H_2O = 4,10% H.

III. 0,1895 gr derselben Substanz lieferten nach der Will und Varrentrapp'schen Methode:
0,24825 gr Pt = 18,56% N.

---

1) Annalen 215. S. 276.

Gefunden:			Berechnet für: $C_8H_9N_3O_5$.
I.	II.	III.	
C. 42,22%	42,15%	—	42,29%
H. 4,44,%	4,10%	—	3,97%
N. —	—	18,56%	18,50%

Meine Vermuthung war durch die Analyse somit bestätigt; der vorliegende Körper musste mit dem von E. Fischer bezeichneten Allocoffeïn identisch sein.

Ich habe das Allocoffeïn nach dieser Methode in beliebigen Quantitäten darstellen können, habe es auch später bei der Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds mittels Salzsäure und Kaliumchlorat als Zersetzungsproduct erhalten. Was die Constitution und Eigenschaften dieser bisher noch wenig bekannten Verbindung anbelangt, so werde ich weiter unten in einem besonderen Kapitel darauf zurückkommen.

Zur weiteren Characterisirung der Oxydationsproducte des Coffeïnmethylhydroxyds bei Einwirkung von Brom zurückkehrend, wurde zunächst das Filtrat im Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft, der Rückstand sodann der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Nach mehreren Wochen war die ganze Masse krystallinisch erstarrt; dieselbe zeigte jedoch in Folge noch anhaftenden Bromwasserstoffs stark hygroscopische Eigenschaften.

Bei einem Versuch mit diesem Krystallbrei durch Extraction mit Aether etwas zu eliminiren, gelangte ich zu dem gewünschten Resultat. Ich extrahirte nun die ganze Masse so lange mit frischen Mengen Aethers, als noch etwas vom Aether gelöst wurde. Die ätherischen Auszüge wurden hierauf durch Destillation vom Aether getrennt und der hinterbliebene Rückstand aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle bestanden aus schönen seidenglänzenden Blättchen und hatten nach ihrem Aeusseren viel Aehnlichkeit mit dem Cholestrophan. Eine Probe gab in der That auch die sogenante Parabansäurereaction; dieselbe beruht auf folgendem Princip: Kocht man eine Lösung von Parabansäure, resp. methylirte Parabansäure wie z. B. Cho-

lestrophan-Dimethylparabansäure mit Alkalien, so erleidet die Parabansäure eine Zersetzung in Oxalsäure und Harnstoff, resp. in diesem Fall Dimethylharnstoff; die Oxalsäure lässt sich dann in der Lösung in der gewöhnlichen bekannten Weise nachweisen.

Abgesehen von diesen Reactionen, sowie von dem bei 145° C. gefundenen Schmelzpunkte stimmten die bei der Analyse erzielten Resultate mit den nach der Formel $C_5H_6N_2O_3$ berechneten Procentzahlen überein:

0,2114 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3276 gr CO_2 = 42,26% C.
0,0810 gr H_2O = 4,25% H.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$:
C. 42,26%	42,25%
H. 4,25%	4,23%.

Nach erfolgter Characterisirung des Cholestrophan's blieb mir nur noch übrig, den in Aether unlöslichen Theil des Reactionsproductes zu untersuchen.

Zu diesem Zweck löste ich eine Probe in wenig Wasser und versetzte die Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss, es entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe gesammelt und lufttrocken gemacht, sah noch etwas dunkelroth gefärbt aus, weshalb die Vermuthung nahe lag, dass demselben noch Brom anhaften könnte.

Um das so erhaltene Platindoppelsalz hiervon zu reinigen, unterwarf ich dasselbe mit Natronlauge der Destillation; die entweichenden Gase wurden in einer salzsäurehaltigen Vorlage aufgefangen. Das Destillat wurde darauf mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, die so erzielte Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und sodann über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatte sich eine reichliche Menge von sechsseitigen Krystallblättchen abgeschieden, welche aus Methylaminplatinchlorid bestanden, wie aus folgender Platinbestimmung zu ersehen ist:

0,2240 gr Substanz ergaben beim Glühen einen Rückstand von 0,093 gr Pt = 41,69 % Pt,

während Methylaminplatinchlorid = 41,6 % Pt erfordert.

Auch hierbei entsteht nur Methylamin und nicht ein Gemenge von Ammoniak und Methylamin. Ich habe bei späteren Darstellungen des Allocoffeïns nach dieser Methode bromwasserstoffsaures Methylamin in grösseren Mengen erhalten. Es hat sich dabei gezeigt, dass nach vollständiger Entfernung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure mittelst Erwärmen im Wasserbade ein mehr oder minder luftbeständiger Rückstand hinterblieb.

Derselbe aus wenig heissem Alcohol umkrystallisirt, ergab schöne, grosse, seidenglänzende Krystallblätter von bromwasserstoffsaurem Methylamin, welche ziemlich luftbeständig sind und insofern von chlorwasserstoffsaurem Methylamin abweichen, als dieses stark hygroscopischer Natur ist.

Damit kann ich mit der Characterisirung der bei der Einwirkung von Brom auf Coffeïnmethylhydroxyd entstandenen Producte abschliessen und komme zu dem Resultat, dass bei Einwirkung von Brom auf Coffeïnmethylhydroxyd anfangs mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls ein Bromadditionsproduct entsteht, dass dasselbe jedoch sehr schnell durch eintretende Oxydation weiter zerlegt wird unter Bildung von Allocoffeïn, Cholestrophan und bromwasserstoffsaurem Methylamin. Auch durch diesen Versuch kennzeichnet sich die weitaus grössere Reactionsfähigkeit des Coffeïnmethylhydroxyds vor dem Coffeïn.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich Versuche nach dieser Richtung hin mit grösseren Vorsichtsmassregeln angestellt habe. Nicht allein, dass ich mit verdünnten Lösungen in Chloroform sowohl des Coffeïnmethylhydroxyds, wie des Broms operirte, sondern ich liess auch die Einwirkung unter starker Abkühlung vor sich gehen. Stets kam ich zu demselben Resultat; es entstand der oben erwähnte orangerothe Krystallbrei, welcher in Berührung mit Wasser und Luft sehr bald weiter verändert wurde.

Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds mit Chromsäure.

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Coffeïn erhielten Maly und Hinteregger[1]) als Zersetzungsproducte desselben: Cholestrophan, Ammoniak, Methylamin und Kohlensäure.

Es schien nicht ohne Interesse zu sein zu erfahren, wie sich Coffeïnmethylhydroxyd gegen Chromsäure verhalten würde.

Um diesen Versuch auszuführen, wählte ich dieselben Mengenverhältnisse, die die genannten Forscher bei der Einwirkung auf Coffeïn in Anwendung brachten, sodass auf ein Molecül Coffeïnmethylhydroxyd 3 Atome Sauerstoff oxydirend einwirken mussten.

Zu diesem Zweck wurden 15 gr Coffeïnmethylhydroxyd mit 21,35 gr Kaliumdichromat, 28,1 gr concentrirter Schwefelsäure und etwa 250 gr Wasser im Kolben am Rückflusskühler nahezu 3 Stunden lang gekocht.

An der dunkelgrünen Farbe, welche die Flüssigkeit sehr bald annahm, war es leicht zu erkennen, dass alle Chromsäure verbraucht und die Oxydation infolge dessen beendigt war. Bei der Oxydation des Coffeïns ist, wie obige Forscher angeben, ein 4—6stündiges Kochen nothwendig, um alles Coffeïn zu spalten; beim Coffeïnmethylhydroxyd genügt zu dem gleichen Zwecke ein 2—3stündiges Kochen. Aus dem ganzen Verlauf der Reaction war leicht zu ersehen, dass die Reaction sehr schnell vor sich ging, was gewissermassen vorauszusetzen war, da, wie wir gesehen haben, Coffeïnmethylhydroxyd sich weit reactionsfähiger zeigt, wie das Coffeïn.

Mit beginnender Oxydation machte sich eine lebhafte Gasentwickelung bemerkbar. Um die Natur der entweichenden Gase kennen zu lernen, wurden dieselben durch Barytwasser geleitet; eine sofort eintretende Fällung von Baryumcarbonat liess erkennen, dass bei der Oxydation reichliche Mengen Kohlensäure gebildet wurden. Ohne die Oxydation zu unterbrechen, destillirte ich sodann circa 40—50 gr Flüssigkeit ab. Das Destillat zeigte schwach saure Reaction

1) Monatshefte f. Chemie. II, S. 87.

und liess sich in demselben Ameisensäure in der gewöhnlichen Weise nachweisen.

Nach vollendeter Oxydation und nach dem Erkalten der Flüssigkeit war die ganze Oberfläche derselben mit einer dünnen, glänzenden Krystallhaut bedeckt, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit wenig kaltem Wasser sofort farblos und schön seidenglänzend erschien. Dieselbe documentirte sich als reines Cholestrophan. Es war somit anzunehmen, dass ein beträchtlicherer Theil davon noch in Lösung war; um diesen zu eliminiren wurde die Lösung wiederholentlich mit frischen Mengen Aethers ausgeschüttelt.

Da Cholestrophan in wässeriger Lösung sich durch Ausschütteln mit Aether schwer vollständig extrahiren lässt, so ist hierzu ein mehrmaliges (circa 12—15 mal) Ausschütteln mit Aether nothwendig.

Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der blätterig krystallinische Rückstand mit der beim Erkalten abgeschiedenen Masse vereinigt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt so ein reines, aus schönen, perlemutterartig glänzenden Krystallblättern bestehendes Präparat, welches nach allen seinen Eigenschaften sich als Cholestrophan kennzeichnete.

Sowohl die damit ausgeführte Parabansäurereaction, wie der bei 145° C. gefundene Schmelzpunkt deuteten darauf hin, ebenso ergab die Analyse das erwünschte Resultat:

0,2668 gr Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,4098 gr CO_2 = 41,90 % C.
0,1042 gr H_2O = 4,33 % H.

Gefunden:	Berechnet für: $C_5H_6N_2O_3$
C. 41,90 %	42,25 %
H. 4,33 %	4,23 %.

Kehren wir nach Characterisirung des Cholestrophans zur weiteren Verarbeitung der mit Aether mehrere Male ausgeschüttelten Flüssigkeit zurück.

Um zunächst alles Chromoxyd und Schwefelsäure aus der Flüssigkeit zu eliminiren, wurde dieselbe mit Baryumcarbonat digerirt. Führt man diese Operation in der Wärme

aus, so macht sich ein deutlicher Geruch nach Methylamin bemerkbar.

Um festzustellen, ob hierbei neben Methylamin noch Ammoniak gebildet wird, digerirte ich einen Theil der Flüssigkeit mit Baryumcarbonat in der Wärme; die entweichenden Gase wurden in Salzsäure aufgefangen und der salzsäurehaltige Inhalt der Vorlage sodann mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt.

Das nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auskrystallisirende Platindoppelsalz ergab bei der Platinbestimmung und zwar:

0,2610 gr Substanz einen Rückstand von
0,1086 gr Pt = 41,60% Pt.,

ein Procentgehalt, der genau mit dem für Methylaminplatinchlorid Berechneten = 41,6% Pt. übereinstimmt.

Es entsteht also bei dieser Oxydation ebenfalls nur Methylamin und nicht ein Gemenge von Ammoniak und Methylamin, wie beim Coffeïn.

Die Herren Maly und Hinteregger erhielten bei der Oxydation des Coffeïns mit Chromsäure ausser Cholestrophan, Methylamin, Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure noch zwei andere Körper: Methyloxaminsäure und Dimethylharnstoff; die genannten Forscher geben jedoch an, dass die beiden letzten Verbindungen erst Zersetzungsproducte secundärer Natur sind und zwar des Cholestrophans.

Ich habe mich bemüht bei der Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds dieselben Körper aufzusuchen, und habe zu diesem Zweck dasselbe Verfahren der Untersuchung verfolgt, welches die genannten Forscher bei ihrer Arbeit angewendet haben. Es ist mir jedoch nicht gelungen, weder den einen, noch den anderen Körper aufzufinden. Es mag dies höchst wahrscheinlich darin seinen Grund haben, dass ich nach der Digestion der Flüssigkeit mit Baryumcarbonat in der Kälte und nach Filtration des entstandenen Niederschlages, das Filtrat beim Eindampfen stets schwach sauer hielt und so die Wirkung des Alkalis auf Cholestrophan vermied, da die Zersetzung des Cholestrophans in Methyloxaminsäure und Dimethylharnstoff nur durch die Einwir-

kung einer freien Base, wie Barytwasser etc., hervorgerufen wird.

Diese Verbindungen sind jedoch erst Zersetzungsproducte secundärer Natur, dieselben konnten deshalb auch wenig von Interesse sein. Fasse ich das Ergebniss dieser Untersuchungen nochmals zusammen, so entstehen bei der Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds mittelst Chromsäure: Cholestrophan, Methylamin, Ameisensäure und Kohlensäure, und zwar mit Wahrscheinlichkeit wohl im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}N_4O_3 + 2O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + CO_2 + 2CNH_5 + CH_2O_2.$$

Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

Bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Coffeïn erhielt Rochleder[1]) schon ein Zersetzungsproduct, welches er für Alloxan oder für ein dem Alloxan ähnlichen Körper hielt.

Maly und Andreasch[2]) haben sich später mit diesen Untersuchungen eingehender beschäftigt und dabei festgestellt, dass Rochleder's alloxanartiger Körper als Dimethylalloxan aufzufassen ist. Neben Dimethylalloxan erhielten die genannten Forscher unter obigen Bedingungen als weitere Zersetzungsproducte des Coffeïns: Apocoffeïn, Caffursäure und Methylamin.

Das Coffeïnmethylhydroxyd zeigt auch gegen dieses Agens ein anderes Verhalten wie das Coffeïn, indem es durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat in Dimethylalloxan, Allocoffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan, Methylamin und Kohlensäure zerfällt.

Bei der Ausführung dieser Oxydations-Versuche operirte ich mit denselben Vorsichtsmassregeln, wie sie Maly und Andreasch bei der Einwirkung der gleichen Agentien auf Coffeïn angewendet haben. Die Temperatur wurde durch

1) Annalen d. Chemie 63. 201.
2) Monatshefte f. Chemie III. 92.

Einstellen in lauwarmes Wasser möglichst niedrig gehalten, so dass dieselbe über 50° C. nicht hinausging, ferner die Menge des chlorsauren Kali so gewählt, dass eine weitergreifende Oxydation vermieden wurde. Die Oxydation selbst gelangte nur mit kleinen Mengen, am besten in Portionen von 5 gr Coffeïnmethylhydroxyd zur Ausführung.

In einem kleinen Kölbchen wurden zu diesem Zweck 5 gr Coffeïnmethylhydroxyd in der 4—5fachen Menge Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,06 gelöst und 1,925 gr chlorsaures Kali hinzugefügt.

Beim Beginn der Reaction machte sich eine lebhafte Gasentwickelung bemerkbar, welche von entweichender Kohlensäure herrührt, wie sich leicht beim Durchleiten des entwickelten Gases durch Barytwasser feststellen liess. Nach vollendeter Reaction wurden die bei mehreren derartigen Oxydationen resultirenden Lösungen vereinigt und das noch in Lösung befindliche Chlor durch einen hindurchgeleiteten Luftstrom entfernt.

Diese Lösung wurde sodann mit der mehrfachen Menge Aether so lange ausgeschüttelt, bis vom Aether nichts mehr aufgenommen wurde, und die erzielten Auszüge hierauf durch Destillation vom Aether befreit. Es hinterblieb ein Rückstand (A.), der seinem Aeussern nach nicht einheitlicher Natur sein konnte, da derselbe zum Theil aus blätterig-krystallinischen Massen, zum Theil aus öligen, firnissartigen Tropfen bestand. Bei einem Versuch, denselben in wenig Wasser zu lösen, zeigte es sich ferner, dass der krystallinische Theil darin schwer löslich war, während der flüssige Theil sich mit grosser Leichtigkeit auflöste. Auf diese Weise liessen sich daher beide Körper gut trennen. Da ich in der wasserlöslichen Substanz einen dem Alloxan ähnlichen Körper vermuthete, so versetzte ich behufs genauer Feststellung seiner chemischen Natur die concentrirte wässerige Lösung mit einer gesättigten Lösung von Kaliumhydrosulfit und überliess die Mischung der Ruhe. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein erheblicher krystallinischer Niederschlag gebildet, welcher gesammelt, in wenig Wasser gelöst und schliesslich der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen wurde. Hierbei schieden sich

grosse, viereckige, durchsichtige Tafeln aus, welche aus Dimethylalloxan-Kaliumhydrosulfit = $C_6H_7KN_2SO_7$ bestanden, wie folgende Analyse bestätigt:

0,2894 gr Substanz gaben in wässeriger Lösung mit Salzsäure und Chlorwasser behandelt und mit Chlorbaryum gefällt = 0.23885 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0328 gr S = 11,33 % S.

Berechnet für $C_6H_7KN_2SO_7$ = 11,04 % S.

Während vorstehende Operationen zur Ausführung gelangten, hatte sich aus der mit Aether ausgeschüttelten, wässerigen Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes ein sandig krystallinisches Pulver abgeschieden. Ich sammelte dasselbe auf einem Filter und versuchte davon aus der Flüssigkeit noch mehr zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf das halbe Volum eingeengt. Nach dem Erkalten und 24stündigem Stehen hatte sich in der That ein weiterer Theil desselben sandigen Pulvers abgeschieden. Ich sammelte dasselbe ebenfalls und vereinigte es sowohl mit dem zuvor erhaltenen Producte, als auch mit dem Theil des Rückstandes A., welcher bei der Behandlung mit wenig Wasser ungelöst geblieben war.

Beim Versuch diese vereinigten, mehr oder minder krystallinischen Pulver in Chloroform zu lösen, stellte es sich heraus, dass nur ein Theil davon in Lösung ging. Da nach diesem Verhalten zu urtheilen, in dem betreffenden Producte ein Gemisch zweier verschiedener Verbindungen vorlag, so behandelte ich zu deren Scheidung die ganze Masse wiederholentlich mit Chloroform.

Die auf diese Weise erzielte Chloroformlösung hinterliess, der freiwilligen Verdunstung überlassen, ein an den Wandungen des Gefässes haftendes, weisses krystallinisches Pulver, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol sich in kleine weisse Krystalle verwandelte, die in allen ihren Eigenschaften mit denen des Allocoffeïns übereinstimmten. Der Schmelzpunkt wurde bei 194,5° C. ermittelt. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2205 gr lufttrockner Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3392 gr CO_2 = 41,95 % C.
0,0796 gr H_2O = 4,01 % H.

II. 0,2216 gr derselben Substanz lieferten nach der Analyse von Will und Varrentrapp:

0,2874 gr Pt = 18,67 % N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9N_3O_5$
C. 41,95 %	42,29 %
H. 4,01 %	3,97 %
N. 18,67 %	18,50 %.

Maly und Andreasch fanden bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Coffeïn neben Dimethylalloxan, Apocoffeïn = $C_7H_7N_3O_5$, welches sich von dem oben erhaltenen Allocoffeïn = $C_8H_9N_3O_5$ durch einen Mindergehalt von CH_2 unterscheidet. Es lag hierdurch wohl der Gedanke nahe, dass das Allocoffeïn als Methyl-Apocoffeïn anzusprechen sei, was auch in der That, wie ich weiter unten beweisen werde, der Fall ist.

Den in Chloroform unlöslichen Theil obigen Reactionsproductes versuchte ich durch Umkrystallisiren zu reinigen; derselbe erwies sich als unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol und kaltem Wasser, nur von grösseren Mengen kochenden Wassers wurde er gelöst, jedoch dem Anschein nach unter theilweiser Zersetzung, da nach dem Erkalten der Flüssigkeit sich nur ein verhältnissmässig geringer Theil des in Lösung übergeführten Körpers wieder ausschied.

Durch das Verhalten gegen Barytwasser und durch die Analyse kennzeichnete sich die fragliche Verbindung als Amalinsäure:

I. 0,2048 gr lufttrockner Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3133 gr CO_2 = 41,72% C.
0,0804 gr H_2O = 4,36% H.

II. 0,1970 gr derselben Substanz gaben nach Will und Varrentrapp analysirt:

0,2193 gr Pt = 16,02% N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{14}N_4O_8$.
C. 41,72%	42,10%
H. 4,36%	4,09%
N. 16,02%	16,37%.

Ich kann nur die Angaben von Maly und Andreasch bestätigen, dass die Amalinsäure ein sehr schwer verbrennlicher Körper ist, und dass in Folge dieser Eigenschaft leicht ein kleiner Ausfall an Kohlenstoff stattfindet.

Behufs weiterer Untersuchung wurde schliesslich die ursprüngliche, succesive von Dimethylalloxan, Allocoffeïn und Amalinsäure befreite, wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrere Male mit starkem Alcohol kalt ausgezogen. Die erzielten Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten des Alcohols einen blätterig-krystallinischen Rückstand, welcher sich durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser leicht in schöne, seidenglänzende Krystallblätter verwandeln liess. Das Aeussere, der bei 145° C. gefundene Schmelzpunkt, sowie die Parabansäurereaction kennzeichneten diesen Körper zur Genüge als Cholestrophan.

Der in Alcohol unlösliche Theil des Rückstandes bestand nur noch aus salzsaurem Methylamin. Um dies zu constatiren, wurden aus einem Theil desselben mittelst Natronlauge die flüchtigen Basen ausgetrieben, in Salzsäure aufgefangen und das gebildete Hydrochlorat in ein Platindoppelsalz verwandelt.

Bei der Platinbestimmung ergaben:

0,3852 gr Substanz nach dem vorsichtigen Glühen
0,1591 gr Pt = 41,31% Pt.
Methylaminplatinchlorid = 41,6% Pt.

Aus der Mutterlauge des analysirten Platindoppelsalzes schieden sich beim allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure nur noch sechsseitige Täfelchen von Methylaminplatinchlorid aus:

0,2544 gr von diesen Krystallen lieferten
0,1058 gr Pt = 41,58% Pt (41,6% Pt).

Fasse ich das Ergebniss der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so bestehen die durch Salzsäure und Kaliumchlorat erzeugten Spaltungsproducte des Coffeïnme-

thylhydroxyds, wie bereits erwähnt, aus: Dimethylalloxan, Allocoffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan, Methylamin und Kohlensäure.

Die Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyds bei Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat vollzieht sich nicht im Sinne einer einfachen Gleichung, sondern es finden mehrere gleichzeitig neben einander herlaufende Processe statt, und zwar lässt sich die Reaction in zwei Hauptphasen zusammenfassen.

Auf der einen Seite wird durch directe Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds unter Abspaltung von Methylamin das Allocoffeïn im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}N_4O_3 + 2O = C_8H_9N_3O_5 + CH_3NH_2$$

gebildet, während ein anderer Theil des Coffeïnmethylhydroxyds unter Abspaltung von Kohlensäure und Methylamin mit Wahrscheinlichkeit zunächst zu Dimethyldialursäure nach folgender Gleichung verwandelt wird:

$$C_9H_{14}N_4O_3 + 2H_2O + O = C_6H_8N_2O_4 + 2CH_3NH_2 + CO_2.$$

Die Dimethyldialursäure ist jedoch eine wenig beständige Verbindung und wird infolgedessen gleich weiter oxydirt, und zwar theilweise zu Amalinsäure, theilweise zu Dimethylalloxan:

$$2C_6H_8N_2O_4 + O = C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O$$

Amalinsäure.

$$C_6H_8N_2O_4 + O = C_6H_8N_2O_5$$

Dimethylalloxan.

Die leichte Zersetzbarkeit der Dimethyldialursäure haben schon die Herren Maly und Andreasch[1]) beobachtet; genannte Forscher haben gezeigt, dass eine Flüssigkeit, in welcher Dimethyldialursäure enthalten ist, schon beim Stehen in offenen Gefässen, schneller bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln (HNO_3 und Kaliumpermanganat) sehr bald Amalinsäure abscheidet. In dem Maasse, wie sich die Dimethyldialursäure leicht zu Amalinsäure und Dimethylalloxan oxydiren lässt, kann man auch nach den Angaben obiger Forscher bei geeigneter Behandlung mit Reductionsmitteln (wie H_2S) das Dimethylalloxan, resp. die

1) Monatshefte für Chemie III. 104.

Amalinsäure wieder in Dimethyldialursäure zurückverwandeln. Das Cholestrophan ist als ein weiteres Oxydationsproduct des Dimethylalloxans aufzufassen:

$$C_6H_8N_2O_5 + O = C_5H_6N_2O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Einwirkung von Salpetersäure auf Coffeïnmethylhydroxyd.

Während Salpetersäure, selbst concentrirte, in der Kälte auf Coffeïn nicht einwirkt, tritt beim Uebergiessen des Coffeïnmethylhydroxyds mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine lebhafte Zersetzung ein.

Um die hierbei gebildeten Zersetzungsproducte des Coffeïnmethylhydroxyds näher kennen zu lernen, verfuhr ich in folgender Weise:

Circa 3—4 gr Coffeïnmethylhydroxyd wurden mit der 4—5fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 in einem kleinen Kölbchen übergossen; das Kölbchen dabei durch Einstellen in kaltes Wasser möglichst abgekühlt.

Eine lebhafte Gasentwickelung liess die sofort eintretende Reaction deutlich erkennen, und zwar documentirten sich die entweichenden Gase beim Hindurchleiten durch Barytwasser als Kohlensäure. Die Kohlensäureentwicklung blieb innerhalb 5 Stunden eine ziemlich gleichmässige, erst nach dieser Zeit fing dieselbe an schwächer zu werden, so dass ich annehmen durfte, dass die Oxydation beendigt sei.

Es wurde sodann die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum im Wasserbade eingedampft und der Rückstand, welcher nach dem Erkalten theilweise krystallinisch erstarrte, wiederholentlich mit Aether extrahirt.

Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten einen blätterig-krystallinischen Rückstand, welcher aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, sich in schöne, seidenglänzende Krystallblättchen von Cholestrophan verwandelte; der bei 145° C. gefundene Schmelzpunkt sowohl, wie auch die Parabansäurereaction bestätigten dies.

Derjenige Theil des Rückstandes, welcher in Aether nicht in Lösung gegangen war, bestand nur noch aus sal-

petersaurem Methylamin. Nach Ueberführung desselben in die Platindoppelverbindung ergab dieselbe bei der Platinbestimmung einen Gehalt von 41,20% Pt, während Methylaminplatinchlorid 41,6% Pt erfordert.

Eine Bildung von Amalinsäure, welche nach den Versuchen von E. Schmidt und H. Pressler unter ähnlichen Versuchsbedingungen bei dem Coffeïn eintritt, konnte bei dem Coffeïnmethylhydroxyd nicht beobachtet werden.

Um auch das Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyds gegen verdünnte Salpetersäure kennen zu lernen, stellte ich einen weiteren Versuch an, und wählte hierzu eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2. Bei Anwendung dieser Salpetersäure trat die Reaction nicht so schnell und so lebhaft ein, wie beim obigen Versuche, wenigstens liess sich eine Kohlensäure-Entwickelung nicht gleich zn Anfang constatiren. Erst nach Verlauf einer Stunde begann dieselbe unter allmäliger Steigerung. Nach einigen Stunden der Einwirkung hatte es den Anschein, als ob sich eine geringe Menge eines krystallinischen Pulvers am Boden absetzte. Ich sammelte dasselbe auf einem kleinen Filter und versuchte mittelst Barytwasser darin Amalinsäure zu erkennen. Die Reaction war jedoch nicht scharf genug, um ein positives Urtheil über das Vorhandensein dieser Verbindung fällen zu können. In der übrigen Flüssigkeit konnte ich als Zersetzungsproducte ebenfalls nur Cholestrophan und Methylamin nachweisen.

Der Oxdationsprocess vollzieht sich daher wohl mit Wahrscheinlichkeit im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9H_{11}N_4O_3 + H_2O + 3O = C_5H_6N_2O_3 + 2CH_3NH_2 + 2CO_2.$$

Einwirkung von Schwefelsäure auf Coffeïnmethylhydroxyd.

Während Coffeïn von mässig verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, erleidet Coffeïnmethylhydroxyd schon in der Kälte nach 10- bis 14tägigem Stehen hierdurch eine theilweise Zersetzung.

Die Spaltungsproducte des Coffeïnmethylhydroxyds bei Einwirkung von Schwefelsäure sind Ameisensäure, Methyl-

amin und Amalinsäure; letztere Verbindung ist jedoch nicht ein unmittelbares Spaltungsproduct des Coffeïnmethylhydroxyds, sondern ein Umwandlungsproduct der primär gebildeten, leicht oxydirbaren Dimethyldialursäure. Die Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyds in Dimethyldialursäure, Ameisensäure und Methylamin verläuft daher mit hoher Wahrscheinlichkeit im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}N_4O_3 + 3H_2O = C_6H_8N_2O_4 + 2CH_3NH_2 + CH_2O_2.$$

Die Dimethydialursäure, eine wenig beständige Verbindung, wird nach den Angaben von Maly und Andreasch[1]) unter Abspaltung von Wasser zu Amalinsäure oxydirt.

$$2C_6H_8N_2O_4 + O = C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O.$$

Wie ich schon oben bemerkte, tritt durch Schwefelsäure unter obigen Bedingungen nur eine theilweise Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyds ein, ein anderer Theil desselben wird durch Schwefelsäure in Coffeïnmethylsulfat verwandelt. Das unter den Zersetzungsproducten in geringer Menge auftretende Cholestrophan dürfte wohl als ein Product secundärer Natur anzusprechen sein. Um die Einwirkung von Schwefelsäure auf Coffeïnmethylhydroxyd näher zu studiren, schlug ich folgendes Verfahren ein:

5 gr Coffeïnmethylhydroxyd wurden in der 10fachen Menge Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) stark angesäuert und die Lösung zwei Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatte sich ein Niederschlag von kleinen weissen, aus Amalinsäure bestehenden Kryställchen gebildet; dieselben zeigten die für Amalinsäure characteristischen Reactionen: Amalinsäure färbt sich beim vorsichtigen Betupfen mit Ammoniak roth, mit Barytwasser tiefviolett, und lieferten bei der Analyse Zahlen, die mit den für Amalinsäure berechneten genau übereinstimmen:

I. 0,2047 gr Substanz ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,3145 gr CO_2 = 41,90% C.
0,0774 gr H_2O = 4,20% H.

1) Monatshefte für Chemie III. 105.

II. 0,1970 gr Substanz gaben nach Will und Varrentrapp analysirt:

0,2193 gr Pt = 16,02% N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{14}N_4O_8$
C. 41,90%	42,10%
H. 4,20%	4,09%
N. 16,02%	16,37%

Dass in der That die Amalinsäure nur als ein weiteres Oxydationsproduct der primär gebildeten Dimethyldialursäure anzusehen ist, liess sich leicht nachweisen. Zu dem Zweck wurden circa 2 gr Coffeïnmethylhydroxyd in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach circa achttägigem Stehen begann eine spärliche Abscheidung von Amalinsäure; ich konnte, wenn meine Vermuthung richtig war, annehmen, dass die Lösung auch Dimethyldialursäure enthielte. Um dies zu constatiren, verfuhr ich nach dem von Maly und Andreasch[1]) angegebenen Verfahren, wonach eine Lösung von Dimethyldialursäure mit einer Lösung von Dimethylalloxan vermischt, sofort eine Umwandlung in Amalinsäure unter Abspaltung von Wasser erleidet im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_8N_2O_4 + C_6H_8N_2O_5 = C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O.$$

Dimethyldialursre. Dimethylallox. Amalinsäure.

Ein Versuch in dieser Weise mit obiger Lösung ausgeführt, bestätigte obige Annahme in vollem Maasse. Diese Oxydation der Dimethyldialursäure zu Amalinsäure vollzieht sich ferner, wie ein diesbezüglicher Versuch gezeigt hat, allmälig beim Stehenlassen einer verdünnten Lösung derselben an der Luft, schneller beim Behandeln mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat.

In der ursprünglichen, von der Amalinsäure getrennten Flüssigkeit liess sich Ameisensäure leicht nachweisen. Ein kleiner Theil derselben wurde zu diesem Zweck in einer Retorte der Destillation unterworfen; das sauer reagirende Destillat gab die für Ameisensäure characteristischen

1) Monatshefte f. Chemie III. 105

Reactionen: Reduction von Silbernitratlösung, von Quecksilberoxyd und Quecksilberchloridlösung.

Nach Characterisirung der Amalinsäure und der Ameisensäure wurde die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, mit Salzsäure versetzt und darauf ein Ueberschuss von Platinchlorid hinzugefügt. Es trat sofort Fällung einer krystallinischen Platindoppelverbindung ein. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als Coffeïnmethylchloridplatinchlorid, welches aus Coffeïnmethylsulfat durch Wechselwirkung mit Platinchlorid entstanden war.

I. 0,2720 gr Substanz ergaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,2580 gr CO_2 = 25,86 % C.
0,0920 gr H_2O = 3,75 % H.

II. 0,2995 gr Substanz lieferten beim vorsichtigen Glühen bis zum constanten Gewicht:

0,0715 gr Pt = 23,80 % Pt.

III. 0,1635 gr Substanz ergaben nach Will und Varrentrapp analysirt:

0,15475 gr Pt = 13,42 % N.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_8H_{10}N_4O_2CH_3Cl)_2PtCl_4$
C. 25,86 %	26,02 %
H. 3,75 %	3,13 %
Pt. 23,80 %	23,82 %
N. 13,42 %	13,52 %

In dem Filtrat von Coffeïnmethylchloridplatinchlorid wurde sodann mittelst Schwefelwasserstoff der Ueberschuss an Platin ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff befreit und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich noch eine geringe Menge Amalinsäure abgeschieden.

Nach Entfernung derselben wurde die Flüssigkeit mit Barytwasser möglichst genau neutralisirt, sodass nur noch eine ganz schwach saure Reaction vorhanden war, die Flüssigkeit hierauf vom ausgefällten Baryumsulfat durch Filtration getrennt und sodann im Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingeengt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte eine ziemliche Menge Chlorbaryum aus.

Die Mutterlauge von diesen Krystallen untersuchte ich nun weiter in der Weise, dass ich versuchte durch Ausschütteln mit Aether etwas zu eliminiren.

In der That war auch eine geringe Menge einer Substanz in den Aether in Lösung gegangen, die nach dem Verdunsten des Aethers sich durch den bei 145° C. gefundenen Schmelzpunkt, sowie durch die damit ausgeführte Parabansäurereaction als Cholestrophan zu erkennen gab.

Der wiederholentlich mit Aether extrahirte Rückstand bestand, abgesehen von geringen Mengen Chlorbaryum, nur noch aus schwefelsaurem und salzsaurem Methylamin.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Coffeïnmethylhydroxyd vollzieht sich auch schon in der Kälte, wie ich oben andeutete. Lässt man z. B. eine Lösung von Coffeïnmethylhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure längere Zeit über H_2SO_4 stehen, so beginnt die Zersetzung schon nach 8 Tagen; es findet eine allmälige Abscheidung von Amalinsäure statt, und lässt sich dann auch Ameisensäure in der Flüssigkeit nachweisen. Auch die übrigen dabei auftretenden Spaltungsproducte sind die gleichen, wie bei der Einwirkung der erwärmten Schwefelsäure auf Coffeïnmethylhydroxyd.

Nachdem ich das Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyd gegen Säuren und die verschiedenen oxydirend wirkenden Körper genügend dargelegt hatte, hielt ich es für angebracht, zu untersuchen, in welcher Weise stark ätzende Basen auf dasselbe einwirken würden.

Verhalten des Coffeïnmethylhydroxyds gegen Barythydrat.

Kocht man Coffeïn mit einer gesättigten Barythydratlösung längere Zeit, so wird es in erster Linie in Kohlensäure und Coffeïdin gespalten, und erst bei weiterer Einwirkung zerfällt letzteres in Methylamin, Ammoniak, Ameisensäure und Sarkosin.

Das Coffeïnmethylhydroxyd zeigt gegen Barythydrat ein ähnliches Verhalten, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Spaltung stets nur im Sinne der zweiten Gleichung erfolgt. Selbst die grösste Vorsicht, welche bei der Einwirkung von Barythydrat auf Coffeïnmethylhydroxyd be-

züglich der Temperatur, der Concentration und der Dauer der Einwirkung angewendet wurde, ermöglichte es nicht Coffeïdin, bezüglich Methylcoffeïdin unter den Spaltungsproducten des Coffeïnmethylhydroxyds nachzuweisen.

Behufs Ausführung dieses Versuchs wurde Coffeïnmethylhydroxyd mit der 10fachen Menge einer heissgesättigten Barythydratlösung auf dem Sandbade am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Sobald die Flüssigkeit ins Kochen kam, trat auch bereits eine Zersetzung des Coffeïnmethylhydroxyds ein; es erfolgte eine nicht unbedeutende Abscheidung von Baryumcarbonat unter gleichzeitiger Entwickelung eines penetranten, Methylamin ähnlichen Geruches. Nachdem die Einwirkung bei Kochhitze eine Stunde lang stattgefunden hatte, wurde dieselbe unterbrochen und die Flüssigkeit zur Abscheidung des überschüssigen Barythydrats in eine Schale gegossen.

Die Mutterlauge hiervon wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die Flüssigkeit vom ausgefällten Baryumsulfat durch Filtration getrennt, sodann im Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingeengt, und der Rückstand dann der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Selbst nach wochenlangem Stehen fand keine Abscheidung von Krystallen statt; es resultirte nur ein dicker zäher Syrup.

Da ich durch diese Art der Behandlung kein bestimmtes Resultat erzielen konnte, so schlug ich zur Characterisirung der gebildeten Zersetzungsproducte des Coffeïnmethylhydroxyds folgenden Weg ein:

Der syrupartige Rückstand wurde wieder in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Beim allmäligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirten Anfangs kleine sechseckige Täfelchen von Methylaminplatinchlorid aus. Dieselben ergaben bei der Platinbestimmung einen Gehalt von 41,48 % Pt., nach der Formel berechnet = 41,6 % Pt.

Auch hierbei entsteht unter den Zersetzungsproducten nur Methylamin, nicht ein Gemisch von Methylamin und Ammoniak, wie solches bei der gleichen Behandlung des Coffeïns auftritt.

Mit Zunahme der Concentration der Flüssigkeit bildeten sich grosse viereckige Tafeln einer Doppelverbindung, welche leicht ausgelesen und aus wenig Wasser umkrystallisirt werden konnten. Dieselben zeigten sich ausserordentlich leicht löslich in Wasser und konnten infolgedessen von den noch etwa beigemengten Methylaminplatinchloridkrystallen leicht getrennt werden. Die Lösung der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen, ergab nach kurzer Zeit schöne, wohlausgebildete, tafelförmige Krystalle, welche sich bei der Analyse als Sarkosinplatinchlorid erwiesen:

I. 0,2501 gr Substanz ergaben beim Trocknen bei 100° C. einen Verlust von:

0,0143 gr H_2O = 5,7 % H_2O.

Berechnet für: $(C_3H_7NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ = 5,76 % H_2O,

II. 0,2343 gr bei 100° C. getrockneter Substanz hinterliessen beim vorsichtigen Glühen bis zum constanten Gewicht einen Rückstand von

0,0781 gr Pt = 33,33 % Pt.

Berechnet für: $(C_3H_7NO_2)_2H_2PtCl_6$ = 33,16 % Pt.

Die Zusammensetzung des Sarkosinplatinchlorids entspricht nach den Untersuchungen von Liebig der Formel

$(C_3H_7NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Ausser Kohlensäure, Methylamin und Sarkosin liess sich in der ursprünglichen Flüssigkeit auch Ameisensäure nachweisen. Zu diesem Zweck wurde ein Theil derselben mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Die mit den Wasserdämpfen übergehende Ameisensäure wurde sodann durch ihr Verhalten gegen Silbernitratlösung und gegen Quecksilberchloridlösung in der Kochhitze characterisirt.

Damit sind wir mit der Auffindung der Spaltungsproducte des Coffeïnmethylhydroxyds am Ende; dieselben bestehen somit aus Kohlensäure, Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin.

Zum Unterschied von den Spaltungsproducten des Coffeïns tritt auch hierbei, wie bei allen Zersetzungen des Coffeïnmethylhydroxyds nur Methylamin auf und nicht ein Gemisch von Methylamin und Ammoniak.

Der Process, der sich hierbei vollzieht, verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$C_9H_{11}N_4O_3 + 5H_2O = C_3H_7NO_2 + 2CO_2 + 3CH_3NH_2 + CH_2O_2$.

Ein weiterer Versuch, den ich in der Weise ausführte, dass ich das Kochen des Coffeïnmethylhydroxyds mit überschüssiger, heiss gesättigter Barythydratlösung so lange fortsetzte, bis ein Geruch nach Methylamin nicht mehr zu bemerken war, führte zu denselben Resultaten. Als die Flüssigkeit in analoger Weise wie beim ersten Versuch behandelt wurde, erhielt ich auch hierbei nur dieselben schönen, grossen Krystalle von Sarkosinplatinchlorid, wie es die Platinbestimmung zur Genüge beweist:

0,4845 gr bei 100° C. getrockneter Substanz hinterliessen beim vorsichtigen Glühen einen Rückstand von 0,1591 gr Pt = 32,83 % Pt.

Berechnet für: $(C_3H_7NO_2)_2H_2PtCl_6$ = 33,16 % Pt.

Allocoffeïn $C_8H_9N_3O_5$.

Diese zuerst von E. Fischer[1]) bei der Darstellung des Diäthoxyhydroxycaffeïn zuweilen als Nebenproduct erhaltene Verbindung ist noch wenig bekannt und fehlen über die chemische Natur derselben jedwede Anhaltspunkte.

Ich habe das Allocoffeïn bei der Einwirkung von Brom auf Coffeïnmethylhydroxyd, und zwar als Zersetzungsproduct secundärer Natur erhalten, ferner trat dasselbe auch unter den Spaltungsproducten des Coffeïnmethylhydroxyds unter Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf.

Nach dem ersteren Verfahren lässt sich die Verbindung in beliebigen Quantitäten, und zwar in vollständiger Reinheit leicht erhalten, da dieselbe wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser so lange ohne wesentlichen Verlust mit heissem Wasser ausgewaschen werden kann, bis eine Bromreaction im Waschwasser nicht mehr zu constatiren ist.

In dieser Beschaffenheit wurde das Allocoffeïn meist direct zur Analyse gebracht; die damit ausgeführten Analysen stelle ich hier nochmals zusammen.

---

1) Annalen 215. 276.

I. 0,1563 gr Substanz lieferten:
0,2420 gr CO_2 = 42,22 % C.
0,0625 gr H_2O = 4,44 % H.

II. 0,1365 gr Substanz lieferten:
0,2110 gr CO_2 = 42,15 % C.
0,0504 gr H_2O = 4,10 % H.

III. 0,2205 gr Substanz lieferten:
0,3392 gr CO_2 = 41,95 % C.
0,0796 gr H_2O = 4,01 % H.

IV. 0,1895 gr Substanz, nach Will und Varrentrapp analysirt, ergaben:
0,24825 gr Pt = 18,56 % N.

V. 0,2216 gr Substanz, in gleicher Weise analysirt:
0,2874 gr Pt = 18,67 % N.

	Gefunden:					Berechnet für: $C_8H_9N_3O_5$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C.	42,22 %	42,15 %	41,95 %	—	—	42,29 %
H.	4,44 %	4,10 %	4,01 %	—	—	3,97 %
N.	—	—	—	18,56 %	18,67 %	18,5 %

Das Allocoffeïn schmilzt bei 194,5° C. (nach E. Fischer bei 198° C.), ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser, in Alcohol und in Aether, leichter löslich in Cloroform. Aus heissem Wasser umkrystallisirt entstehen Krystalle, welche nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Privatdocent Dr. Lüdecke folgende Formen zeigen:

„Die Krystalle des Allocoffeïns gehören dem rhombischen System an. Das Axenverhältniss der Brachydiagonale a zur Makrodiagonale b zur Verticalaxe c ist folgendes:

$$a : b : c = 0{,}6953 : 1 : 0{,}5401.$$

die Combination zeigt die Flächen-Prisma ∞P mit dem Makropinakoid $\infty \bar{P} \infty$ und dem Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$; endlich werden diese Formen nach dem Ende der Verticalaxe zu abgeschlossen durch eine Pyramide P. Die Auslöschungen liegen, wenn man durch ∞P oder $\infty \bar{P} \infty$ oder $\infty \breve{P} \infty$ beobachtet immer parallel den Combinationskanten dieser Flächen.“

Was die chemische Natur dieser Verbindungen anbelangt, so ist dieselbe als methylirtes Apocoffeïn aufzufassen. Begründet ist diese Annahme theils durch seine Bildungsweise, theils durch die Art der Zersetzung, welche es beim Kochen mit Wasser erleidet.

Beim Behandeln von Coffeïn mit Kaliumchlorat und Salzsäure entstehen als Hauptzersetzungsproducte: Dimethylalloxan und Apocoffeïn. Das Coffeïnmethylhydroxyd, welches die Gruppe CH_3OH mehr enthält als das Coffeïn, liefert in gleicher Weise behandelt Dimethylalloxan und Allocoffeïn. In der Formel unterscheidet sich auch das Allocoffeïn vom Apocoffeïn, wie bereits früher erwähnt, durch einen Mehrgehalt von CH_2.

Wird Apocoffeïn in wässeriger Lösung längere Zeit im Kochen erhalten, so spaltet es sich nach den Angaben von E. Fischer[1]) glatt in Kohlensäure und Caffursäure im Sinne folgender Gleichung:

$$C_7H_7N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_6H_9N_3O_4.$$

Kocht man Allocoffeïn mit Wasser, so tritt ebenfalls Zersetzung ein; es entsteht unter Bildung von Kohlensäure eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{11}N_3O_4$.

Die Zersetzung des Allocoffeïns beim Kochen mit Wasser würde dann im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_8H_9N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_7H_{11}N_3O_4.$$

Diese bis jetzt noch nicht dargestellte Verbindung bezeichne ich aus Gründen, die ich im Nachstehenden erörtern werde, mit dem Namen Methylcaffursäure.

Das Allocoffeïn ist wenig beständiger Natur; dasselbe wird schon beim Kochen mit Wasser leicht zersetzt, wie wir eben gesehen haben. Von concentrirter Salzsäure wird es noch leichter zersetzt, unter den Zersetzungsproducten konnte ich nur Methylamin nachweisen; allem Anschein nach tritt hierbei unter Bildung von Kohlensäure und Methylamin eine vollständige Spaltung des Allocoffeïns ein.

---

1) Annalen 215. 280.

Methylcaffursäure. $C_7H_{11}N_3O_4$.

Diese bis jetzt noch nicht dargestellte Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, beim Kochen des Allocoffeïn's mit Wasser.

Zur Darstellung wurden circa 5 gr Allocoffeïn mit der 50fachen Menge Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler eine Stunde lang im Kochen erhalten. Das im Wasser schwer lösliche Allocoffeïn geht hierbei allmälig in Lösung, indem es gleichzeitig unter Entwickelung von Kohlensäure eine Spaltung erleidet. Die klare Lösung wurde sodann im Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Es resultirt schliesslich eine warzenartige krystallinische Masse. Dieselbe zwischen Fliesspapier gut abgepresst und abermals aus wenig Wasser umkrystallisirt, lieferte ein schönes, weisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Product, welches mir zur Analyse geeignet erschien.

Bei Ausführung derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1992 gr Substanz ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale:
0,3033 gr CO_2 = 41,52% C.
0,1006 gr H_2O = 5,61% H.

II. 0,2165 gr Substanz lieferten in gleicher Weise:
0,3312 gr CO_2 = 41,72% C.
0,1084 gr H_2O = 5,56% H.

III. 0,1825 gr Substanz ergaben nach Will und Varrentrapp analysirt:
0,27155 gr Pt = 21,09% N.

Gefunden:			Berechnet für $C_7H_{11}N_3O_4$.
I.	II.	III.	
C. 41,52%	41,72%	—	41,79%
H. 5,61%	5,56%	—	5,47%
N. —	—	21,09%	20,89%.

Die Methylcaffursäure ist eine Säure von schwach saurer Reaction, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, dieselbe schmilzt bei 161° C.

Dass in der That obige Verbindung als eine methylirte Caffursäure anzusehen ist, geht mit Sicherheit aus dem Verhalten derselben gegen basisch-essigsaures Blei hervor.

Nach den Versuchen von E. Fischer[1]) erleidet die Caffursäure beim Behandeln mit basisch-essigsaurem Blei eine Zersetzung, und zwar zerfällt dieselbe in Mesoxalsäure, Methylamin und Methylharnstoff im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3NH_2 + C_2H_6N_2O.$$

Behandelt man nun obige Verbindung, die Methylcaffursäure, in analoger Weise, so tritt ebenfalls eine Zersetzung ein und bestehen, wie wir gleich sehen werden, die Spaltungsproducte aus Mesoxalsäure, Methylamin und Dimethylharnstoff. Der Process, der hierbei stattfindet, vollzieht sich dann im Sinne folgender Gleichung:

$$C_7H_{11}N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3NH_2 + C_3H_8N_2O.$$

Spaltung der Methylcaffursäure mit basisch essigsaurem Blei.

Um diesen Versuch auszuführen verfolgte ich dasselbe Verfahren, welches E. Fischer bei der Spaltung der Caffursäure in Anwendung brachte. Zu diesem Zweck wurden 2 gr reiner Säure in circa 100 gr Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Blei im Ueberschuss versetzt und die Mischung zum Kochen erhitzt. Die Reaction trat sehr bald ein, kenntlich an der Abscheidung eines dicken krystallinischen Niederschlags von mesoxalsaurem Blei. Nach Beendigung der Reaction wurde der Niederschlag durch Filtration gesammelt, nachgewaschen, und sodann durch mehrstündige Digestion mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme zersetzt. Die filtrirte Lösung wurde alsdann der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure im luftleeren Raume überlassen. Aus dem Rückstande schieden sich kleine Krystalle ab, welche gesammelt, gut abgepresst und im Vacuum über H_2SO_4 lufttrocken gemacht, sich bei der Analyse als Mesoxalsäure kennzeichneten:

1) Annalen 215. 283.

Den Schmelzpunkt derselben fand ich bei 150° C. Die Analyse lieferten folgende Zahlen:

0,3473 gr Substanz ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,3275 gr CO_2 = 25,73 % C.
0,1003 gr H_2O = 3,20 % H.

Gefunden:	Berechnet für: $C_3H_4O_6$.
C. 25,73 %	26,47 %
H. 3,20 %	2,94 %

Der etwas zu niedrig gefundene Procentgehalt des Kohlenstoffs lässt sich wohl daraus erklären, dass einestheils die Mesoxalsäure sehr hygroscopisch ist, anderentheils ihr noch kleine Verunreinigungen wie Spuren Blei beigemengt waren. Um sicher zu sein, dass der vorliegende Körper auch Mesoxalsäure sei, stellte ich aus dem Rest derselben das Silbersalz dar. Die mit Ammoniak nahezu neutralisirte wässerige Lösung wurde mit Silbernitratlösung versetzt; es entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher schnell gesammelt, mit wenig Wasser und Alcohol nachgespült und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die so erhaltene Verbindung ist mesoxalsaures Silber, wie die Analyse zeigt:

0,5542 gr Substanz ergaben:

0,4574 gr AgCl = 62,11 % Ag.
Berechnet für $C_3H_2O_6Ag_2$ = 61,7 % Ag.

Die vom mesoxalsaurem Blei filtrirte Flüssigkeit wurde zur weiteren Characterisirung mittelst Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit; die erzielte Lösung sodann im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alcohol-Aether-Mischung wiederholentlich extrahirt. Die alcohol-aetherischen Auszüge wurden durch Verdunstenlassen vom Alcohol-Aether befreit; es resultirte eine krystallinische Masse, welche in wenig Alcohol gelöst, abermals der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Auf diese Weise erzielte ich lange spiessige Krystallnadeln, welche aus Dimethylharnstoff bestanden, wie der bei 112° C. gefundene Schmelzpunkt und die damit ausgeführte Analyse zur Genüge beweisen:

0,1905 gr Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,2821 gr CO_2 = 40,38% C.
0,1480 gr H_2O = 8,63% H.

Gefunden:	Berechnet für: $C_3H_8N_2O$.
C. 40,38%	40,90%
H. 8,63%	9,09%.

Der in Alcohol-Aether unlösliche Theil des Abdampfungsrückstandes besteht nur noch aus essigsaurem Methylamin. Nach Ueberführung desselben in das Platindoppelsalz erhielt ich bei der Platinbestimmung folgendes Resultat:

0,2494 gr Substanz ergaben beim Glühen einen Rückstand von 0,1041 gr Pt = 41,75% Pt.
Berechnet für Methylaminplatinchlorid = 41,6% Pt.

Es spaltet sich somit die fragliche Verbindung bei der Behandlung mit basisch-essigsaurem Blei in Mesoxalsäure, Methylamin und Dimethylharnstoff und ist infolgedessen dieselbe als Methylcaffursäure aufzufassen.

Schluss-Betrachtung.

Wenn ich nunmehr, am Schluss meiner Arbeit angelangt, auf die Resultate derselben zurückblicke, so lassen sich dieselben in Kürze folgendermassen zusammenfassen:

1) Die Bindung der Methylgruppe an das Coffeïn in den Verbindungen: Coffeïnmethyljodid, Coffeïnmethylchlorid und Coffeïnmethylhydroxyd ist nur eine lockere, da die betreffenden Verbindungen schon bei Temperaturen von gegen 200° C. in ihre Componenten gespalten werden.

2) Die wässerige Lösung des Coffeïnmethylhydroxyds erleidet bei Temperaturen von nahe 200° C. eine Zersetzung; als Spaltungsproducte treten hierbei: Sarkosin, Methylamin, Kohlensäure und Ameisensäure auf.

3) Coffeïnmethylhydroxyd giebt mit trocknem Brom zunächst ein Additionsproduct, das jedoch so leicht zersetzbar ist, dass es schon beim Zusammenbringen mit Wasser eine Spaltung erleidet; die bezüglichen, in Folge eintretender Oxydation entstandenen Producte bestehen aus Allocoffeïn, Cholestrophan, Methylamin und Bromwasserstoff.

4) Bei der Oxydation des Coffeïnmethylhydroxyds mit Chromsäure entstehen Cholestrophan, Methylamin, Ameisensäure und Kohlensäure.

5) Bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Coffeïnmethylhydroxyd in Dimethylalloxan, Allocoffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin gespalten.

6) Salpetersäure wirkt sofort oxydirend auf Coffeïnmethylhydroxyd ein; die betreffenden Oxydationsproducte bestehen aus Cholestrophan, Methylamin und Kohlensäure.

7) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Coffeïnmethylhydroxyd werden Dimethyldialursäure, Ameisensäure und Methylamin gebildet. Die Dimethyldialursäure erleidet allmälig infolge ihrer leichten Zersetzbarkeit eine weitere Oxydation zu Amalinsäure.

8) Ebenso wie durch Säuren, erfährt das Coffeïnmethylhydroxyd auch beim Behandeln mit Alkalien eine Zersetzung; bei der Einwirkung von Barythydrat auf Coffeïnmethylhydroxyd entstehen: Sarkosin, Methylamin, Kohlensäure und Ameisensäure.

9) Das bei der Bromirung des Coffeïnmethylhydroxyds infolge weiterer Oxydation entstandene Allocoffeïn ist als methylirtes Apocoffeïn aufzufassen, ebenso ist die beim Kochen des Allocoffeïns mit Wasser auftretende Säure als eine Methyl-Caffursäure anzusehen.

10) Unter den verschiedenen Spaltungsproducten des Coffeïnmethylhydroxyds tritt stets nur Methylamin auf, nie ein Gemisch substituirter Aminbasen mit Ammoniak, wie solches in den entsprechenden Fällen beim Coffeïn beobachtet wird.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Schmidt, für die liebenswürdige Unterstützung, die mir derselbe bei vorstehenden Untersuchungen stets in jeder Weise hat zu Theil werden lassen, meinen tief empfundenen Dank auszusprechen.

Halle a./S.
Universitäts-Laboratorium, Februar 1884.